

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of
FRIEDRICH, Wolfgang
Serial No. Not Yet Assigned
Filed: With Application
For: PREPARATION OF β -ALKOXYNITRILES

)
)
) New Applications Branch
)
)
)
)
)

Honorable Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

CLAIM TO PRIORITY

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in Germany under the International (Paris) Convention for the Protection of Industrial Property (Stockholm Act July 14, 1967) is hereby requested and the right of priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed.

Germany: 198 03 515.2

Filed : January 30, 1998

A certified copy of the priority document is attached.

Respectfully submitted,

KEIL & WEINKAUF

H. Keil
Herbert B. Keil
Reg. No. 18,967
Attorney for Applicants

1101 Connecticut Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202) 659-0100
HBK/lc

3C549 U.S. PTO

09/235242



01/22/99

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



JP549 U.S. PRO
09/235242
01/22/99

Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen"

am 30. Januar 1998 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 07 C und C 07 D der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 11. September 1998
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag

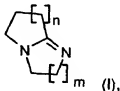
Aktenzeichen: 198 03 515.2

Hiebinger

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen durch Umsetzung von α,β -ungesättigten Nitrilen mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen von -20 bis $+200$ °C, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator ein Diazabicycloalken der Formel I

10



15

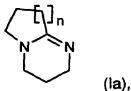
in der 1 bis 4 H-Atome unabhängig voneinander durch die Reste R^1 bis R^4 , wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten,

20

substituiert sein können sowie n und m ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeuten, verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator ein Diazabicycloalken der Formel Ia

25



30

in der 1 bis 4 H-Atome unabhängig voneinander durch die Reste R^1 bis R^4 , wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten,

35

substituiert sein können sowie n eine ganze Zahl von 1 bis 3 bedeutet, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-5 (DBN),

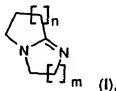
40

1,5-Diazabicyclo[4.4.0]decen-5 (DBD) oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7 (DBU) verwendet.

2

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Alkohol, eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 25 bis 100 °C durchführt.
6. Verfahren zur Herstellung von γ -Alkoxy-aminen durch
- 10 a) Umsetzung von α, β -ungesättigten Nitrilen mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen von -20 bis +200 °C zu β -Alkoxy-nitrilen und
- 15 b) anschließende Hydrierung der β -Alkoxy-nitrile in Gegenwart eines Hydrierkatalysators,
- dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Schritt als Katalysator ein Diazabicycloalken der Formel I gemäß den Ansprüchen
- 20 1 bis 3

25



- in der 1 bis 4 H-Atome unabhängig voneinander durch die Reste R^1 bis R^4 , wobei R^1 , R^2 , R^3 , R^4 C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten,
- 30 substituiert sein können sowie n und m ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeuten, eingesetzt wird und die Hydrierung im zweiten
- 35 Schritt in Gegenwart eines Hydrierkatalysators und des Katalysators der Formel I stattfindet.

40

45

Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen

Beschreibung

5

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen durch Umsetzung von niedermolekularen α,β -ungesättigten Nitrilen, z. B. mit bis zu 40 C-Atomen, mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen, z. B. mit jeweils einer Molmasse von bis zu $2,5 \cdot 10^3$ g/Mol, in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen von -20 bis +200 °C.

- Die 1,4-Addition von ein- oder mehrwertigen Alkoholen an α,β -ungesättigte Nitrile ist eine bekannte Reaktion und wird aufgrund des Reaktionsmechanismus' in J. March, Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., Seite 665, J. Wiley & Sons, 1985, als eine 'Michael-type-addition' bezeichnet.

- Wie zum Beispiel in H. A. Bruson, Organic Reactions, Vol. 5, Chapt. 2, Seite 89, R. Adams (Ed.), J. Wiley, 1949, ausgeführt, benötigt diese Additionsreaktion gewöhnlicherweise einen basischen Katalysator, um befriedigende Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen.

- In vielen Fällen werden die Reaktionsmischungen, die das 1,4-Additionsprodukt enthalten, ohne Reinigungsmaßnahmen direkt in einem zweiten Verfahrensschritt durch eine anschließende katalytische Hydrierung in γ -Alkoxy-amine überführt. Eine Übersicht über die bekannten Verfahren findet sich beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 11/1, Seite 341 ff, 4. Auflage (1957).

- Da die 1,4-Addition von Alkoholen an α,β -ungesättigte Nitrile zu β -Alkoxy-nitrilen reversibel ist, gilt es zu vermeiden, daß in der evtl. nachgeschalteten Hydrierstufe in Gegenwart des basischen Katalysators eine Rückspaltung des β -Alkoxy-nitrils stattfindet (vergl. auch: H. A. Bruson, Organic Reactions, Vol. 5, Seite 90, 3. Absatz, Zeilen 8-11). Eine Abtrennung der in geringen Mengen eingesetzten basischen Katalysatoren vor der Hydrierstufe ist unwirtschaftlich und deshalb müssen sie mit einer Säure neutralisiert werden. In der evtl. nachgeschalteten katalytischen Hydrierung des β -Alkoxy-nitrils darf es nicht zu einer Schädigung des Hydrierkatalysators durch den 1,4-Additions-Katalysator bzw. seine neutralisierte Form kommen.

45

2

- Typische Katalysatoren für die 1,4-Addition von Alkoholen an α,β -ungesättigte Nitrile sind, wie ebenfalls in H. A. Bruson, Organic Reactions, Vol. 5, Seite 81 und 89 ausgeführt, beispielsweise die Metalle Natrium und Kalium oder deren Oxide, Hydroxide, Hydride, 5 Cyanide und Amide. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Alkohol, eingesetzt.

In P. William et al., J. Am. Chem. Soc. 67, 1505-6, wird Natrium-methanolat als basischer Katalysator verwendet.

10

Der Einsatz von Alkalimetallen bringt erhebliche Probleme mit der Handhabung dieser reaktiven Katalysatoren mit sich. Weiterhin sind auch Alkalimetall-hydride, -amide und -alkoholate sehr feuchtigkeitsempfindlich und nur unter aufwendigen Maßnahmen 15 technisch handhabbar. Eine Kontrolle der chemischen Zusammensetzung dieser Katalysatoren vor deren Einsatz zur Ermittlung ihrer Aktivität ist unerlässlich.

- Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Katalysatoren zu finden, 20 die im technischen Maßstab einfach handhabbar sind und zugleich eine genügend hohe Aktivität aufweisen, um die 1,4-Additionsreaktion mit möglichst guten Raum-Zeit-Ausbeuten zu ermöglichen.

- Die DE-A-20 61 804 beschreibt, daß bei der 1,4-Addition von β -thio- oder β -sulfoxid-substituierten Ethanolen an α,β -ungesättigte Nitrile als basische Katalysatoren u.a. organische sekundäre oder tertiäre Amine, wie zum Beispiel Piperidin oder Triethylamin, eingesetzt werden können. Sekundäre Amine sind jedoch nur bedingt als Katalysatoren geeignet, da sie selbst mit α,β -ungesättigten Nitrilen reagieren. 30

- In der DE-A-35 22 906 wird erwähnt, daß sowohl für die Herstellung von 2,2'-Dicyanodiethylether ($\text{NC}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$) aus Acrylnitril und Wasser als auch für die Synthese von β -Alkoxy-nitrilen aus 2,2'-Dicyanodiethylether und einem Alkohol als basische Katalysatoren u.a. tertiäre Amine, wie zum Beispiel Triethylamin oder Pyridin, verwendet werden können. 35

- Für die 1,4-Addition von Formaldehydcyanhydrin an Acrylnitril unter Bildung von β -(Cyanomethoxy)-propionitril wurde in der US 2,333,782 Tributylamin als Katalysator offenbart. 40

- Als basische Katalysatoren für die 1,4-Addition von Alkoholen an α,β -ungesättigte Nitrile sind häufig quartäre Tetraalkylammoniumhydroxide bzw. Lösungen hiervon, wie zum Beispiel Benzyltrimethylammoniumhydroxid (= Triton® B), beispielsweise beschrieben in US 3,493,598 und W. P. Utermohlen, J. Am. Chem. Soc. 67, 1505-6 45

(1945), oder Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid, beispielsweise beschrieben in DE-A-21 21 325 und DE-A-22 17 494, eingesetzt worden.

5 Wie allgemein bekannt ist, sind Tetraalkylammoniumhydroxide thermisch nicht stabil und zersetzen sich zu einem Trialkylamin, Alkalen und Wasser (Hofmann-Eliminierung; siehe z. B.: R.T. Morrison und R.N. Boyd, Organic Chemistry, 6th Ed., 1992, Seite 854 unten bis Seite 855 oben).

10

Auch Tetraalkylammoniumhydroxide mit 1 bis 4 8-Hydroxy-Substituenten sind thermisch instabil und zersetzen sich durch intra- und/oder intermolekulare Reaktionen (siehe z. B.: A. R. Doumaux et al., J. Org. Chem. 38, 3630-2 (1973) und A. C. Cope et al. in 15 'Organic Reactions', Vol. 11, Chapter 5, Wiley, New York, 1960).

Daher sind diese Katalysatoren bzw. deren Lösungen nur bedingt lagerfähig und es ist auch hier eine Kontrolle ihrer chemischen Zusammensetzung vor deren Einsatz zur Ermittlung ihrer Aktivität 20 erforderlich.

Aufgrund der thermischen Labilität von Tetraalkylammoniumhydroxiden sind bei ihrem Einsatz als Katalysatoren für die 1,4-Addition von Alkoholen an α,β -ungesättigte Nitrile bei den üblichen

25 Reaktionstemperaturen von 35 bis 140 °C (H. A. Bruson, Organic Reactions, Vol. 5, Chapt. 2, Seite 89, 90 und 93) die Ausbeuten an den 1,4-Additionsprodukten oft verbesserungsbedürftig. Ein gewichtiger Nachteil ist weiterhin die Tatsache, daß ein thermisch teilweise zersetzter Katalysator bzw. dessen Lösung ein verspätetes Anspringen der 1,4-Additionsreaktion bewirkt. Dies kann zur Folge haben, daß sich im Reaktionsgefäß, in dem die Additionsreaktion durch Zugabe des α,β -ungesättigten Nitrils, z. B. Acrylnitril, zum Alkohol durchgeführt wird, eine sicherheitstechnisch gefährlich hohe Nitril-Konzentration einstellt, die im Extremfall 30 zu einer Polymerisation des α,β -ungesättigten Nitrils unter starker Wärmeentwicklung führen kann.

Weitere Nachteile der quartären Ammoniumhydroxide sind ihre Nichteinsetzbarkeit bei der 1,4-Addition von mehrwertigen Alkoholen

40 an α,β -ungesättigte Nitrile (siehe DE-A-22 17 494), die Tatsache, daß die 1,4-Additionsprodukte oftmals eine unerwünschte Verfärbung aufweisen, und die Notwendigkeit, sie nach erfolgter 1,4-Additionsreaktion durch Säurezugabe zu neutralisieren und das entstehende Salz abzutrennen, wenn die β -Alkoxy-nitrile direkt 45 einer katalytischen Hydrierung zur Gewinnung von γ -Alkoxy-aminen unterworfen werden sollen (siehe DE-A-21 36 884).

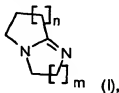
4

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein verbessertes Verfahren zur 1,4-Addition von ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen an α,β -ungesättigte Nitrile zu finden, das die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweist und das es auch ermöglicht, die erhaltene Reaktionsmischung, die die 1,4-Additionsprodukte enthält, direkt in einem zweiten Verfahrensschritt durch eine Hydrierung in Gegenwart eines Hydrierkatalysators in γ -Alkoxy-amine zu überführen, ohne daß eine vorherige Abtrennung oder Neutralisation des Katalysators für die 1,4-Addition notwendig ist.

10

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen durch Umsetzung von α,β -ungesättigten Nitrilen mit beispielsweise 3 bis 40 C-Atomen mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen mit beispielsweise jeweils einer Molmasse von bis zu $2,5 \cdot 10^3$ g/Mol in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen von -20 bis +200 °C gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysator ein Diazabicycloalken der Formel I

20



in der 1 bis 4 H-Atome unabhängig voneinander durch die Reste R^1 bis R^4 , wobei

R^1, R^2, R^3, R^4
bedeuten,

C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl

30 substituiert sein können sowie n und m ganze Zahlen von 1 bis 6 bedeuten, verwendet.

Die Reste R^1, R^2, R^3 und R^4 haben unabhängig voneinander folgende Bedeutung:

35

- C_{1-20} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, Cyclopentyl, Cyclopentylmethyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, Cyclohexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl,

40

bevorzugt C_1 - bis C_8 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl-

45

5

- methyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, iso-Octyl,
- besonders bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- C₆₋₂₀-Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl,
- 10 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- C₇₋₂₀-Arylalkyl, bevorzugt C₇₋₁₂-Phenylalkyl, wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl
- 15 und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl.

Die genannten Reste können unter den Reaktionsbedingungen inerte Substituenten tragen, wie eine oder mehrere Alkylreste, z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-

20 Butyl, tert.-Butyl.

Die Indices n und m in der Formel I bedeuten unabhängig voneinander jeweils ganze Zahlen von 1 bis 6. Bevorzugt bedeutet n eine ganze Zahl von 1 bis 3 und m eine ganze Zahl von 1 bis 3. Besonders bevorzugt bedeutet n 1, 2 oder 3 und m ist gleich 2.

25

Als Beispiele für Katalysatoren der Formel I seien genannt:

- 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]nonen-5 (DBN), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7 (DBU), 1,6-Diazabicyclo[5.5.0]dodecen-6,
- 30 1,7-Diazabicyclo[6.5.0]tridecen-7, 1,8-Diazabicyclo[7.4.0]tridecen-8, 1,8-Diazabicyclo[7.5.0]tetradecen-8, 1,5-Diazabicyclo[4.4.0]decen-5 (DBD), 1,8-Diazabicyclo[5.3.0]decen-7, 1,10-Diazabicyclo[7.3.0]dodecen-9,
- 35 1,10-Diazabicyclo[7.4.0]tridecen-9, 2-Methyl-1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonen-5, 3-Methyl-1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonen-5, 7-Methyl-1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonen-5, 7-Benzyl-1,5-diazabicyclo[4.3.0]undecen-7, 10-Methyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecen-7, 6-Methyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecen-7, 6-Benzyl-1,8-diazabicyclo[5.4.0]undecen-7,
- 40 2-Methyl-1,5-diazabicyclo[4.4.0]decen-5, 3-Methyl-1,5-diazabicyclo[4.4.0]decen-5, 7-Methyl-1,5-diazabicyclo[4.4.0]decen-5, 7-Benzyl-1,5-diazabicyclo[4.4.0]decen-5.
- 45 Bevorzugt sind DBN, DBD und DBU, besonders bevorzugt sind DBU und DBN, da diese Verbindungen leicht zugänglich sind.

6

Auch Mischungen von Verbindungen der Formel I, z. B. eine Mischung bestehend aus DBU und DBN, sind als Katalysatoren einsetzbar.

- 5 Die erfindungsgemäßen Katalysatoren der Formel I sind im Gegensatz zu den bisher als Katalysator verwendeten quartären Ammoniumverbindungen auch gut für die vollständige Umsetzung aller Hydroxylgruppen von zwei- bzw. dreiwertigen Alkoholen durch 1,4-Addition an α,β -ungesättigte Nitrile einsetzbar.
- 10 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, daß die 1,4-Additionsprodukte, also die β -Alkoxy-nitrile, wesentlich geringere Verfärbungen aufweisen als bei der Verwendung der quartären Ammoniumverbindungen des Stands der Technik als
- 15 Katalysatoren.
- 20 Diazabicycloalkene der Formel I können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Bekannt ist zum Beispiel die Addition von Acrylnitril an Lactame unter Bildung von Cyanoethyl-lactamen, die anschließend zu Aminopropyl-lactamen hydriert und zuletzt unter sauer katalysierter Wasserabspaltung zu den Diazabicycloalkenen zyklisiert werden (H. Oediger et al., Synthesis, S. 591-8 (1972); H. Oediger et al., Chem. Ber. 99, S. 2012-16 (1966).; L. Xing-Quan, J. Nat. Gas Chem. 4, S. 119-27(1995)).
- 25 Die ältere deutsche Patentanmeldung Nr. 19752935.6 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Diazabicycloalkenen durch Umsetzung von Lactonen mit Diaminen unter Wasserabspaltung.
- 30 Diazabicycloalkene der Formel I kommen als starke Basen, die aufgrund ihrer geringen Nukleophilie gegenüber gewöhnlichen tert. Aminen wie z. B. Triethylamin oder N,N-Dimethylanilin eine besondere Stellung einnehmen, in einer Reihe organischer Reaktionen zur Anwendung, beispielsweise in Halogenwasserstoff-Eliminierungsreaktionen (siehe obengenannte Lit.).
- Die hervorragende Aktivität von Diazabicycloalkenen der Formel I als Katalysatoren für die 1,4-Addition von Alkoholen an α,β -ungesättigte Nitrile ist insofern überraschend, als aus der
- 40 JP-A-5-25201/93 (Beispiel 1) bekannt war, daß für die Reaktion von bereits zu 85 % cyanethyliertem Pullulan mit Acrylnitril (ACN) ein extrem hoher Überschuß von ca. 30 Mol ACN pro Mol Hydroxylgruppe, eine große Menge von 6 Gew.-% des Katalysators 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undecen-7 (DBU) sowie eine lange Reaktionszeit von zehn Tagen notwendig waren.
- 45

- Pullulan ist ein aus D-Maltotriose-Einheiten aufgebautes Polymer mit einer Molmasse im Bereich von $5 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^6$ g/Mol (Lit.: A. Jeanes in 'Extracellular Microbial Polysaccharides' (P.A. Sandford und A. Laskin, Ed.), Seite 288, 289 und 292, Am. Chem. Soc., Washington, DC (1977)).

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich wie folgt durchführen:

- Bei einer diskontinuierlichen Verfahrensweise wird der Alkohol
10 zusammen mit dem Katalysator der Formel I, gegebenenfalls in einen inerten Lösungsmittel gelöst, in einem Reaktionsgefäß unter Normaldruck oder erhöhtem Druck vorgelegt und das α, β -ungesättigte Nitril zudosiert. Als Reaktionsgefäße kommen beispielsweise Rührreaktoren oder Rührbehälterkaskaden in Betracht.
- 15 Bei einem kontinuierlichen Verfahren werden beispielsweise Rührbehälter-, Schlaufen- oder Rohrreaktoren eingesetzt, oder eine Kombination dieser Reaktoren, gegebenenfalls bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen, in die die beiden Reaktanden und der
20 Katalysator der Formel I hineinbefördert werden.

Bevorzugt ist unter sicherheitstechnischen Gesichtspunkten eine kontinuierliche Verfahrensweise.

- 25 Durch die hohe Aktivität der Katalysatoren der Formel I setzt die Reaktion unter Wärmeentwicklung und Bildung der β -Alkoxy-nitrile ohne Verzögerung ein und die Konzentration an α, β -ungesättigtem Nitril im Reaktionsgefäß wird somit sehr niedrig gehalten, da es sofort mit dem Alkohol abreagiert. Dies wirkt sich zum einen vor-
30 teilhaft auf die Selektivität der 1,4-Additionsreaktion aus und zum anderen werden die oben beschriebenen Sicherheitsrisiken durch Polymerisationsreaktionen von unumgesetztem α, β -ungesättigtem Nitril vermieden.
- 35 Der Katalysator kann vorteilhaft in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den Alkohol, eingesetzt werden. Bei geringeren Mengen werden längere Reaktionszeiten oder höhere Reaktions-
40 temperaturen benötigt, größere Mengen sind aus wirtschaftlichen Gründen weniger interessant. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Aktivität aus und können daher auch in geringen Mengen von 0,05 bis 3, bevorzugt 0,05 bis 2, besonders bevorzugt 0,1 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf den Alkohol, eingesetzt werden.
- 45 Die beiden Edukte, der Alkohol und das α, β -ungesättigte Nitril, werden üblicherweise in einem molaren Verhältnis derart eingesetzt, daß das molare Verhältnis von umzusetzender Hydroxylgruppe

8

- zu α,β -ungesättigtem Nitril im Bereich von 1:0,5 bis 1:10, bevorzugt 1:0,8 bis 1:2, besonders bevorzugt 1:0,9 bis 1:1,2, liegt. Setzt man weniger als 1 Mol α,β -ungesättigtes Nitril pro Mol umzusetzender Hydroxylgruppe ein, so erhält man einen unvollständigen Umsatz dieser Hydroxylgruppe und es liegt nach der Umsetzung so gut wie kein freies α,β -ungesättigtes Nitril mehr vor, was sicherheitstechnische Vorteile ergeben kann. Ein molarer Überschuß an α,β -ungesättigtem Nitril bezogen auf vorhandene Hydroxylgruppen bewirkt zwar einen vollständigen Umsatz des
- 10 Alkohols, bringt jedoch dann Probleme bei der Aufarbeitung der Reaktionsanträge mit sich, da diese noch, zumeist toxische, unumgesetzte α,β -ungesättigte Nitrile enthalten.

- Die erfindungsgemäßen Katalysatoren der Formel I zeichnen sich
- 15 zusätzlich dadurch aus, daß sie auch bei molaren Verhältnissen von Hydroxylgruppe zu α,β -ungesättigtem Nitril im Bereich von 1:1 bis 1:1,1 noch einen vollständigen Alkoholumsatz bewirken, während weniger gut geeignete Anlagerungskatalysatoren einen größeren molaren Überschuß an α,β -ungesättigtem Nitril erfordern.

- 20 Sollen zwei- oder dreiwertige Alkohole an α,β -ungesättigte Nitrile addiert werden, so hat man es über die Steuerung der Reaktionsbedingungen, z. B. Wahl des molaren Verhältnisses von Alkohol zu α,β -ungesättigtem Nitril, in der Hand, Mono-, Bis-
- 25 oder Tris-1,4-Additionsprodukte zu erhalten. So kann z. B. durch die Umsetzung von Diethylenglykol mit einem Moläquivalent Acrylnitril das Produkt mit der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CN}$ erhalten werden.

- 30 Als inerte Lösungsmittel für die Umsetzung eignen sich zum Beispiel Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Methyl-tert.-butylether (MTBE), 1,4-Dioxan, oder N-Methyl-pyrrolidon (NMP), N,N-Dimethylformamid (DMF), Dimethylsulfoxid (DMSO), Sulfolan, bevorzugt THF oder NMP. Auch Mischungen geeigneter Lösungsmittel sind verwend-
- 35 bar.

In vielen Fällen, wie in den Reaktionsbeispielen, kann die Umsetzung ohne Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

- 40 Die Reaktionstemperatur richtet sich nach der Reaktivität des eingesetzten Alkohols bzw. α,β -ungesättigten Nitrils, den Schmelzpunkten sowie der Flüchtigkeit der Edukte. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen in der Regel im Bereich von -20 bis +200 °C, wobei man u. U. die Umsetzung bei erhöhtem Druck vornimmt. Bevorzugt sind Reaktionstemperaturen von 0 bis 150 °C, besonders bevorzugt 25 bis 100 °C.

9

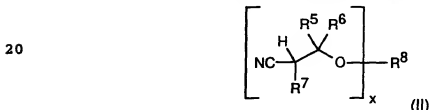
Wird die Umsetzung in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt, so wird die Reaktionstemperatur mindestens so hoch eingestellt, daß der eingesetzte Alkohol flüssig vorliegt.

- 5 Der Reaktionsdruck (absolut gemessen) beträgt in der Regel 0,05 bis 2 MPa, bevorzugt 0,09 bis 1 MPa, besonders bevorzugt Atmosphärendruck (Normaldruck).

- Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung der Alkohole mit den α, β -ungesättigten Nitrilen werden in der Regel Verweilzeiten von 15
10 Min. bis 10 h eingestellt. Bevorzugt sind Verweilzeiten von 1 bis 5 h, besonders bevorzugt 1 bis 3 h. Je höher die gewählte Reaktionstemperatur, desto kürzer kann in der Regel die Verweilzeit bemessen sein.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich beispielsweise zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen der Formel II



- 25 in der unabhängig voneinander

- R⁵, R⁶, R⁷ Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C₁₋₃₀-Alkoxy, C₆₋₃₀-Aryloxy, C₂₋₃-Alkenyloxy und/oder C₂₋₂₀-Dialkylamino substituiertes C₁₋₃₀-Alkyl,
30 C₂₋₃₀-Alkenyl, C₃₋₁₂-Cycloalkyl, C₅₋₁₂-Cycloalkenyl, C₆₋₂₀-Aryl, C₃₋₁₅-Heteroaryl, C₇₋₂₀-Arylalkyl, C₈₋₂₀-Arylalkenyl, C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, C₇₋₂₀-Alkylaryl, C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, Y-(CH₂)_a-NR⁹-,
- 35 R⁵ und R⁶ gemeinsam (CH₂)_a-X-(CH₂)_b oder gemeinsam eine durch Halogen, Cyano, C₁₋₃₀-Alkoxy, C₆₋₃₀-Aryloxy, C₂₋₃-Alkenyloxy und/oder C₂₋₂₀-Dialkylamino substituierte C₄₋₈-Alkylenkette,
- 40 R⁵ und R⁷ gemeinsam (CH₂)_a-X-(CH₂)_b oder gemeinsam eine durch Halogen, Cyano, C₁₋₃₀-Alkoxy, C₆₋₃₀-Aryloxy, C₂₋₃-Alkenyloxy und/oder C₂₋₂₀-Dialkylamino substituierte C₄₋₈-Alkylenkette,
- 45 X CH₂, CHR⁹, O oder NR⁹,
R⁹ C₁₋₄-Alkyl, C₆₋₂₀-Aryl, C₇₋₂₀-Alkylaryl, C₇₋₂₀-Arylalkyl,
Y C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl,

10

a, b eine ganze Zahl von 1 bis 4,

wobei die Reste R^5 , R^6 und R^7 beispielsweise zusammen bis zu 37 C-Atome besitzen,

5

x eine ganze Zahl von 1 bis 3,

 R^8

für den Fall, daß $x = 1$:

10

gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Hydroxy, C_{1-30} -Alkoxy, C_{6-30} -Aryloxy, C_{2-3} -Alkenyloxy und/oder C_{2-20} -Dialkylamino substituiertes C_{1-200} -Alkyl, C_{3-200} -Alkenyl, C_{3-200} -Alkynyl, C_{3-12} -Cycloalkyl, C_{5-12} -Cycloalkenyl, C_{6-20} -Aryl, C_{3-15} -Heteroaryl, C_{7-20} -Arylalkyl, C_{8-20} -Arylalkenyl, C_{4-20} -Heteroaryl-

15

alkyl, C_{7-20} -Alkylaryl, C_{4-20} -Alkylheteroaryl oder $Y-(CH_2)_a-NR^9-(CH_2)_b-1^-$, $C_nH_{2n+1}-(NR^9-C_1H_{21})_p-NR^9-C_qH_{2q}^-$, Alkoxyalkyl des Typs $C_nH_{2n+1}-O-C_mH_{2m}^-$, Aryloxyalkyl des Typs $Ar-O-C_mH_{2m}^-$, mit Ar gleich C_{6-20} -Aryl,

20

Polyalkoxyalkyl des Typs $C_nH_{2n+1}-O-C_mH_{2m}-(O-C_1H_{21})_p-O-C_qH_{2q}^-$,

m, n, l, q eine ganze Zahl von 1 bis 20

25 p

eine ganze Zahl von 0 bis 50

 R^8

für den Fall, daß $x = 2$:

30

ein gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Hydroxy, C_{1-30} -Alkoxy, C_{6-30} -Aryloxy, C_{2-3} -Alkenyloxy und/oder C_{2-20} -Dialkylamino substituiertes/r C_{2-200} -Alkan, C_{4-200} -Alken, C_{4-12} -Cycloalkan, C_{5-12} -Cycloalken, C_{6-20} -Aromat, C_{3-15} -Heteroaromat, C_{7-20} -Alkylaromat, C_{8-20} -Alkenylaromat mit jeweils zwei freien Valenzen oder

35

$-C_nH_{2n}-(NR^9-C_1H_{21})_p-NR^9-C_qH_{2q}^-$, Polyoxypolyalkylen des Typs $-C_nH_{2n}-O-C_mH_{2m}-(O-C_1H_{21})_p-O-C_qH_{2q}^-$,

 R^8

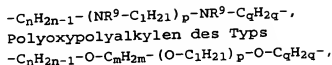
für den Fall, daß $x = 3$:

40

ein gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, C_{1-30} -Alkoxy, C_{6-30} -Aryloxy, C_{2-3} -Alkenyloxy und/oder C_{2-20} -Dialkylamino substituiertes/r C_{3-200} -Alkan, C_{5-200} -Alken, C_{5-12} -Cycloalkan, C_{5-12} -Cycloalken, C_{6-20} -Aromat, C_{7-20} -Alkylaromat mit jeweils drei freien Valenzen oder

45

11

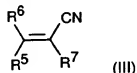


bedeuten,

5

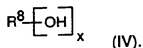
durch Umsetzung von α, β -ungesättigten Nitrilen mit beispielsweise 3 bis 40 C-Atomen der Formel III

10



mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen, z. B. mit einer Molmasse von bis zu $2,5 \cdot 10^3$ g/Mol, der Formel IV

15



20 Die Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 sowie die Bezeichnungen X, Y, a, b, x, m, n, l, q und p in den Verbindungen der Formeln II, III und IV haben unabhängig voneinander folgende Bedeutungen:

R^5 , R^6 , und R^7 :

25

- gleich oder verschieden,

- Wasserstoff,

30

- C_{1-30} -Alkyl, vorzugsweise C_{1-20} -Alkyl, bevorzugt C_{1-12} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopropylmethyl, n-Heptyl, iso-Heptyl,

35

Cyclohexylmethyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl und iso-Dodecyl, besonders bevorzugt C_{1-4} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl,

40

- C_{2-30} -Alkenyl, vorzugsweise C_{2-20} -Alkenyl, bevorzugt C_{2-12} -Alkenyl, wie Ethenyl, 2-Propen-1-yl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 2-Buten-2-yl, 3-Buten-1-yl, 3-Buten-2-yl, 2-Penten-1-yl, 4-Penten-1-yl, 2-Hexen-1-yl, 5-Hexen-1-yl,

45

12

- C₃₋₁₂-Cycloalkyl, vorzugsweise C₃₋₈-Cycloalkyl, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, bevorzugt Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclooctyl, besonders bevorzugt Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- 5 - C₅₋₁₂-Cycloalkenyl, vorzugsweise C₅₋₈-Cycloalkenyl, wie 1-Cyclopentenyl, 3-Cyclopentenyl, 1-Cyclohexenyl, 3-Cyclohexenyl, 1-Cycloheptenyl und 1-Cyclooctenyl,
- 10 - C₆₋₂₀-Aryl, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl,
- C₃₋₁₅-Heteroaryl, wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, Pyrazinyl, Pyrrol-3-yl, Imidazol-2-yl, 2-Furanyl und 3-Furanyl,
- 15 - C₇₋₂₀-Arylalkyl, bevorzugt C₇₋₁₂-Phenylalkyl, wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 4-tert.-Butyl-phenyl-methyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl, 1-Phenethyl und 2-Phenethyl,
- 20 - C₈₋₂₀-Arylalkenyl, bevorzugt C₈₋₁₂-Phenylalkenyl, wie 1-Phenethenyl, 2-Phenethenyl, 3-Phenyl-1-propen-2-yl und 3-Phenyl-1-propen-1-yl,
- 25 - C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, wie Pyrid-2-yl-methyl, Furan-2-yl-methyl, Pyrrol-3-yl-methyl und Imidazol-2-yl-methyl,
- 30 - C₇₋₂₀-Alkylaryl, bevorzugt C₇₋₁₂-Alkylphenyl, wie 2-Methylphenyl, 3-Methylphenyl, 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2,3,4-Trimethylphenyl, 2,3,5-Trimethylphenyl, 2,3,6-Trimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl,
- 35 - 2-Ethylphenyl, 3-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 2-iso-Propylphenyl, 3-iso-Propylphenyl, 4-iso-Propylphenyl und 4-tert.-Butylphenyl,
- 40 - C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, wie 2-Methyl-3-pyridinyl, 4-Methyl-imidazol-2-yl, 4,5-Dimethyl-imidazol-2-yl, 3-Methyl-2-furanyl und 5-Methyl-2-pyrazinyl,
- Y-(CH₂)_a-NR⁹-, mit Y, a und R⁹ wie unten definiert, wie
- 45 (CH₃)₂N-(CH₂)₂-NCH₃-, (CH₃)₂N-(CH₂)₃-NCH₃-, (CH₃)₂N-(CH₂)₄-NCH₃-,

13

R⁵ und R⁶:

- 5 - gemeinsam (CH₂)_a-X-(CH₂)_b, mit a, b und X wie unten definiert,
wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,
-CH₂-O-(CH₂)₂-, -CH₂-CHCH₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-NCH₃-(CH₂)₂-,
-(CH₂)₂-N(CH₂Ph)-(CH₂)₂-,

R⁵ und R⁷:

- 10 - gemeinsam (CH₂)_a-X-(CH₂)_b, mit a, b und X wie unten definiert,
wie -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-,
-CH₂-O-(CH₂)₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-CHCH₃-(CH₂)₂-,
-(CH₂)₂-NCH₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-N(CH₂Ph)-(CH₂)₂-,

15 R⁹:

- C₁₋₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl,
- C₆₋₂₀-Aryl, wie oben definiert,
20 - C₇₋₂₀-Alkylaryl, wie oben definiert oder
- C₇₋₂₀-Arylalkyl, wie oben definiert.

X:

- 25 - CH₂, CHR⁹, O oder NR⁹

Y:

- C₃₋₃₀-Dialkylaminoalkyl, bevorzugt C₃₋₂₀-Dialkylaminoalkyl, be-
30 - sonders bevorzugt C₃₋₁₂-Dialkylaminoalkyl, wie Dimethylamino-
methyl, Diethylaminomethyl, Di-iso-propylaminomethyl, Di-n-
propylaminomethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl,
2-Di-n-propylaminoethyl und 2-Di-iso-propylaminoethyl,
(R⁹)₂N-(CH₂)_a,

35

a, b:

- unabhängig voneinander,
- eine ganze Zahl von 1 bis 4, bevorzugt 1, 2 oder 3,

40

wobei die Reste R⁵, R⁶ und R⁷ beispielsweise zusammen bis zu 37
C-Atome besitzen,

x:

45

eine ganze Zahl von 1 bis 3, bevorzugt 1 oder 2,

R⁸:für den Fall, daß $x = 1$:

- 5 - C₁₋₂₀₀-Alkyl, vorzugsweise C₁₋₂₀-Alkyl, bevorzugt C₁₋₁₂-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 2-Methyl-but-2-yl, 1,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, Cyclopentylmethyl, n-Heptyl, iso-Hep-
10 tyl, Cyclohexylmethyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl und iso-Dodecyl, besonders bevorzugt C₁₋₈-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 2-Ethylhexyl,
15 sowie bevorzugt C₄₀₋₂₀₀-Alkyl, wie Polybutyl, Polyisobutyl, Polypropyl, Polyisopropyl und Polyethyl, Polybutylmethyl, Polyisobutylmethyl, Polypropylmethyl, Polyisopropylmethyl und Polyethylmethyl,
- 20 - C₃₋₂₀₀-Alkenyl, vorzugsweise C₃₋₂₀-Alkenyl, bevorzugt C₃₋₁₂-Alkenyl, wie 2-Propen-1-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1-Buten-3-yl, 1-Buten-3-methyl-3-yl, 2-Penten-1-yl, 4-Penten-1-yl, 2-Hexen-1-yl, 5-Hexen-1-yl,
- 25 - C₃₋₂₀₀-Alkynyl, vorzugsweise C₃₋₂₀-Alkynyl, bevorzugt C₃₋₁₂-Alkynyl, wie 2-Propin-1-yl, 2-Butin-1-yl, 3-Butin-1-yl, 1-Butin-3-yl, 1-Butin-3-methyl-3-yl, 2-Pentin-1-yl, 4-Pentin-1-yl, 2-Hexin-1-yl, 5-Hexin-1-yl, 1-Pentin-3-methyl-3-yl, 1-Octin-4-ethyl-3-yl,
30
- C₃₋₁₂-Cycloalkyl, wie oben definiert,
- C₅₋₁₂-Cycloalkenyl, wie oben definiert,
- C₆₋₂₀-Aryl, wie oben definiert,
- C₃₋₁₅-Heteroaryl, wie oben definiert,
35 - C₇₋₂₀-Arylalkyl, wie oben definiert,
- C₈₋₂₀-Arylalkenyl, wie oben definiert,
- C₄₋₂₀-Heteroarylalkyl, wie oben definiert,
- C₇₋₂₀-Alkylaryl, wie oben definiert,
- C₄₋₂₀-Alkylheteroaryl, wie oben definiert,
40
- Y-(CH₂)_a-NR⁹-(CH₂)_{b+1}-, mit Y, R⁹, a und b wie oben definiert, wie (CH₃)₂N-(CH₂)₂-NCH₃-(CH₂)₂-, (CH₃)₂N-(CH₂)₃-NCH₃-(CH₂)₃-,

15

- $C_nH_{2n+1}-(NR^9-C_1H_2)_p-NR^9-C_qH_{2q}-$, mit R^9 wie oben definiert und n , 1 , p und q wie unten definiert, wie
 $CH_3(CH_2)_2-(NCH_3-(CH_2)_2)_5-NCH_3-(CH_2)_3-$,
 $CH_3-(NCH_3-(CH_2)_2)_5-NCH_3-(CH_2)_2-$,
- 5
 - Alkoxyalkyl des Typs $C_nH_{2n+1}-O-C_mH_{2m}-$, mit n und m wie unten definiert, wie $CH_3OCH_2CH_2-$, $C_2H_5OCH_2CH_2-$, $CH_3O(CH_2)_4-$,
- Aryloxyalkyl des Typs $Ar-O-C_mH_{2m}-$, mit Ar gleich C_{6-20} -Aryl wie
 10 oben definiert und m wie unten definiert, wie $C_6H_5OCH_2CH_2-$, $C_6H_5O(CH_2)_4-$,
- Polyalkoxyalkyl des Typs $C_nH_{2n+1}-O-C_mH_{2m}-(O-C_1H_2)_p-O-C_qH_{2q}-$,
 mit n , m , 1 , p und q wie unten definiert, wie
 15 $CH_3OCH_2CH_2(OCH_2CHCH_3)_3OCH_2CH_2-$, $CH_3OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_3OCH_2CH_2-$,

m , n , 1 , q :

- unabhängig voneinander,
- 20 - eine ganze Zahl von 1 bis 20 , bevorzugt von 1 bis 10 ,

p :

eine ganze Zahl von 0 bis 50 , bevorzugt von 0 bis 10 ,

25

R^8 :

für den Fall, daß $x = 2$:

- 30 - ein C_{2-200} -Alkan, vorzugsweise ein C_{2-20} -Alkan, bevorzugt ein C_{2-12} -Alkan, mit jeweils 2 freien Valenzen, wie
 Ethan-1,2-diyl, n-Propan-1,2-diyl, n-Propan-1,3-diyl, n-Butan-1,2-diyl, n-Butan-1,3-diyl, n-Butan-1,4-diyl, n-Butan-2,3-diyl, 2-Methylpropan-1,3-diyl, n-Pentan-1,2-diyl, n-Pentan-1,5-diyl, 2-Methylbutan-1,4-diyl, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diyl, 1,2-Dimethylpropan-1,3-diyl, n-Hexan-1,2-diyl,
 35 n-Hexan-1,6-diyl, n-Hexan-2,5-diyl, n-Heptan-1,2-diyl, n-Heptan-1,7-diyl, n-Octan-1,2-diyl, n-Octan-1,8-diyl, 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diyl, n-Nonan-1,2-diyl, n-Decan-1,2-diyl,
 40 n-Decan-1,10-diyl, n-Undecan-1,2-diyl, n-Dodecan-1,2-diyl, besonders bevorzugt ein C_{2-4} -Alkan mit jeweils 2 freien Valenzen, wie Ethan-1,2-diyl, n-Propan-1,2-diyl, n-Propan-1,3-diyl, n-Butan-1,2-diyl, n-Butan-1,4-diyl, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diyl, n-Hexan-1,6-diyl,
 45 sowie vorzugsweise ein C_{40-200} -Alkan, wie Polybutan, Polyisobutan, Polypropan, Polyisopropan und Polyethan, Polybutylme-

16

than, Polyisobutylmethan, Polypropylmethan, Polyisopropylmethan und Polyethylmethan mit jeweils 2 freien Valenzen,

- ein C₄₋₂₀₀-Alken, vorzugsweise ein C₄₋₂₀-Alken, bevorzugt ein
5 C₄₋₁₂-Alken, mit jeweils 2 freien Valenzen, wie cis-2-Buten-1,4-diyl, trans-2-Buten-1,4-diyl, 3-Buten-1,2-diyl, 2-Penten-1,4-diyl, 4-Penten-1,2-diyl, 2-Hexen-1,6-diyl, 3-Hexen-1,6-diyl, 3-Hexen-2,5-diyl, 5-Hexen-1,2-yl, 2,5-Dimethyl-3-hexen-2,5-diyl,
- 10 - ein C₄₋₂₀₀-Alkin, vorzugsweise ein C₄₋₂₀-Alkin, bevorzugt ein C₄₋₁₂-Alkin, mit jeweils 2 freien Valenzen, wie 1-Butin-3,4-diyl, 2-Butin-1,4-diyl, 3-Hexin-1,6-diyl, 3-Hexin-2,5-diyl, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diyl, 1-Hexin-5,6-diyl,
- 15 - ein C₄₋₁₂-Cycloalkan, vorzugsweise ein C₄₋₈-Cycloalkan, mit jeweils 2 freien Valenzen, wie Cyclobutan-1,2-diyl, Cyclopentan-1,2-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl, Cycloheptan-1,2-diyl und Cyclooctan-1,2-diyl, bevorzugt Cyclopentan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,2-diyl, Cyclohexan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,4-diyl und Cyclooctan-1,2-diyl, besonders bevorzugt Cyclopentan-1,2-diyl und Cyclohexan-1,2-diyl,
- 20 - ein C₅₋₁₂-Cycloalkan, vorzugsweise ein C₅₋₈-Cycloalkan, mit jeweils 2 freien Valenzen, wie 1-Cyclopenten-3,4-diyl, 1-Cyclopenten-3,5-diyl, 1-Cyclohexen-3,4-diyl, 1-Cyclohexen-3,6-diyl, 1-Cyclohepten-3,4-diyl, 1-Cyclohepten-3,7-diyl und 1-Cycloocten-3,8-diyl,
- 25 - ein C₆₋₂₀-Aromat mit jeweils 2 freien Valenzen, wie Benzol-1,2-diyl, Benzol-1,3-diyl, Benzol-1,4-diyl, Naphthalin-1,2-diyl, Naphthalin-1,4-diyl, Naphthalin-1,5-diyl, Naphthalin-1,8-diyl, Anthracen-1,2-diyl, Anthracen-1,3-diyl, Anthracen-1,5-diyl,
- 30 - C₃₋₁₅-Heteroaromat mit jeweils 2 freien Valenzen, wie Pyridin-2,3-diyl, Pyridin-2,4-diyl, Pyrazin-2,3-diyl, Pyrrol-2,3-diyl, Imidazol-4,5-diyl, Furan-2,3-diyl und Furan-3,4-diyl,
- 35 - C₇₋₂₀-Alkylaromat mit jeweils 2 freien Valenzen, wie Benzyl-2-yl, Benzyl-4-yl, 1-Methyl-benzol-3,4-diyl, 1-Phenylpropan-2,3-diyl, 2-Phenylpropan-1,3-diyl, 3-Phenylbutan-1,2-diyl,
- 40 -
- 45 -

17

- C₈₋₂₀-Alkenylaromat mit jeweils 2 freien Valenzen, wie 1-Vinyl-benzol-3,4-diyl,
- C_nH_{2n}-(NR⁹-C₁H₂₁)_p-NR⁹-C_qH_{2q}-, mit R⁹, n, l, p und q wie oben definiert, wie -CH₂CH₂(N(CH₃)CH₂CH₂)₄-NCH₃-CH₂CH₂-,
- Polyoxypolyalkylen des Typs -C_nH_{2n}-O-C_mH_{2m}-(O-C₁H₂₁)_p-O-C_qH_{2q}-, mit n, m, l, p und q wie oben definiert, wie zum Beispiel -(CH₂)₄-(O-CH₂CH₂CH₂CH₂)₂₆-, -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₂-,

10

R⁹:

für den Fall, daß x = 3:

- 15 - ein C₃₋₂₀₀-Alkan, vorzugsweise ein C₂₋₂₀-Alkan, bevorzugt ein C₂₋₁₂-Alkan, mit jeweils 3 freien Valenzen, wie n-Propan-1,2,3-triyl, n-Butan-1,2,3-triyl, n-Butan-1,3,4-triyl, 2-Methyl-propan-1,2,3-triyl, n-Pentan-1,2,3-triyl, n-Pentan-1,4,5-triyl, 2-Methyl-butan-1,3,4-triyl, 1,2-Dimethyl-propan-1,2,3-triyl, n-Hexan-1,2,3-triyl, n-Hexan-1,2,6-triyl, n-Hexan-2,3,5-triyl, n-Heptan-1,2,3-triyl, n-Heptan-1,6,7-triyl, n-Octan-1,2,3-triyl, n-Octan-1,7,8-triyl, n-Nonan-1,2,3-triyl, n-Decan-1,2,3-triyl, n-Decan-1,9,10-triyl, n-Undecan-1,2,3-triyl, n-Dodecan-1,2,3-triyl, besonders bevorzugt ein C₃₋₅-Alkan mit jeweils 3 freien Valenzen, wie n-Propan-1,2,3-triyl, n-Butan-1,2,3-triyl, n-Butan-1,3,4-triyl,
- ein C₅₋₂₀₀-Alken, vorzugsweise ein C₅₋₂₀-Alken, bevorzugt ein C₅₋₁₂-Alken, mit jeweils 3 freien Valenzen, wie 2-Penten-1,4,5-triyl, 2-Hexen-1,5,6-triyl,
- ein C₅₋₁₂-Cycloalkan, vorzugsweise ein C₅₋₈-Cycloalkan, mit jeweils 3 freien Valenzen, wie Cyclopentan-1,2,3-triyl, Cyclopentan-1,3,4-triyl, Cyclohexan-1,2,3-triyl, Cyclohexan-1,3,4-triyl, Cyclohexan-1,2,5-triyl,
- ein C₅₋₁₂-Cycloalkan, vorzugsweise ein C₅₋₈-Cycloalkan, mit jeweils 3 freien Valenzen, wie 1-Cyclopentan-3,4,5-triyl, 1-Cyclohexen-3,4,5-triyl, 1-Cyclohexen-3,4,6-triyl,
- C₆₋₂₀-Aromat mit jeweils 3 freien Valenzen, wie Benzol-1,2,3-triyl, Benzol-1,3,4-triyl, Naphthalin-1,2,8-triyl, Naphthalin-1,3,8-triyl, Anthracen-1,2,5-triyl,

45

18

- C₇₋₂₀-Alkylaromat mit jeweils 3 freien Valenzen, wie Benzyl-2,3-diyl, Benzyl-3,4-diyl, 1-Methyl-benzol-3,4,5-triyl, 1-Phenylpropan-1,2,3-diyl, 2-Phenylpropan-1,2,3-triyl,
- 5 - -C_nH_{2n-1}-(NR⁹-C₁H₂₁)_p-NR⁹-C_qH_{2q}-, mit R⁹, n, l, p und q wie oben definiert, wie -CH₂CH(-)-N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂-,
- Polyoxypolyalkylen des Typs
- 10 - -C_nH_{2n-1}-O-C_mH_{2m}-(O-C₁H₂₁)_p-O-C_qH_{2q}-, mit n, m, l, p und q wie oben definiert, wie -CH₂CH(-)-(OCH₂CH₂)₃-O-CH₂CH₂CH₂-,
-CH₂CH(-)-(OCH₂CH₂)₃-O-CH₂CH₂-,
-CH₂CH(-)CH₂-(OCH₂CH₂)₃-O-CH₂CH₂-.
- 15 Die Reste R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ können wie oben angegeben substituiert sein. Dabei kann die Anzahl der Substituenten in Abhängigkeit von der Art des Restes 0 bis 5, vorzugsweise 0 bis 3, insbesondere 0, 1 oder 2 betragen. Als Substituenten kommen in Betracht:
- 20 - Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, vorzugsweise Fluor oder Chlor,
- Cyano: -C≡N,
- 25 - C₁₋₃₀-Alkoxy, bevorzugt C₁₋₈-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, sec.-Pentoxy, neo-Pentoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, n-Hexoxy, iso-Hexoxy, sec.-Hexoxy, n-Heptoxy, iso-Heptoxy, n-Octoxy, iso-Octoxy, besonders
- 30 bevorzugt C₁₋₄-Alkoxy, wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy und tert.-Butoxy,
- C₆₋₃₀-Aryloxy, wie Phenoxy, 1-Naphthoxy und 2-Naphthoxy, bevorzugt Phenoxy,
- 35 - C₂₋₃-Alkenyloxy, wie Vinyloxy, 1-Propenyloxy,
- C₂₋₂₀-Dialkylamino, bevorzugt C₂₋₁₂-Dialkylamino, besonders C₂₋₈-Dialkylamino, wie N,N-Dimethylamino, N,N-Diethylamino,
- 40 N,N-Dipropylamino, N,N-Di-(1-methylethyl)amino, N,N-Dibutylamino, N,N-Di-(1-methylpropyl)amino, N,N-Di-(2-methylpropyl)amino, N,N-Di-(1,1-dimethylethyl)amino, N-Ethyl-N-methylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-methylamino, N-Methyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Methyl-N-(2-methylpropyl)amino,
- 45 N-(1,1-Dimethylethyl)-N-methylamino, N-Ethyl-N-propylamino, N-Ethyl-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-ethylamino, N-

19

- Ethyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Ethyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-propylamino, N-(1-Methyl-propyl)-N-propylamino, N-(1-Methylpropyl)-N-propylamino, N-(2-Methyl-propyl)-N-propylamino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-propylamino, N-Butyl-N-(1-methylethyl)amino, n-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino, N-(1-Methylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylethyl)amino, N-Butyl-N-(1-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(2-methylpropyl)amino, N-Butyl-N-(1,1-dimethylethyl)amino, N-(1-Methylpropyl)-N-(2-methylpropyl)amino, N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(1-methylpropyl)amino und N-(1,1-Dimethylethyl)-N-(2-methylpropyl)amino, Diallylamino, Dicyclohexylamino,

- Als erfindungsgemäß einsetzbare Nitrile eignen sich eine Vielzahl aliphatischer oder aromatischer α,β -ungesättigter Nitrile. Die α,β -ungesättigten Nitrile können geradkettig oder verzweigt sein, alicyclische oder heterocyclische Gruppen enthalten und Halogen-, Cyano-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkenyloxy- und/oder Dialkylamino-Gruppen als Substituenten tragen.

- Die Zahl der C-Atome der α,β -ungesättigten Nitrile ist nicht kritisch; üblicherweise werden niedermolekulare α,β -ungesättigte Nitrile mit bis zu 40 C-Atomen verwendet.

Beispiele für α,β -ungesättigte Nitrile der Formel III sind:

- 30 Acrylnitril, Methacrylnitril, Crotonnitril, 2-Pentennitril, β,β -Dimethyl-acrylnitril, β -Phenyl-acrylnitril. Bevorzugt sind aliphatische α,β -ungesättigte Nitrile mit bis zu 5 C-Atomen. Besonders bevorzugt ist Acrylnitril.
- 35 Als erfindungsgemäß einsetzbare Alkohole eignen sich eine Vielzahl aliphatischer oder aromatischer, ein-, zwei- oder dreiwertiger Alkohole. Die Alkohole können geradkettig oder verzweigt sein, alicyclische oder heterocyclische Gruppen enthalten und Halogen-, Cyano-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkenyloxy- und/oder Dialkylamino-Gruppen als Substituenten tragen. Die Reaktionsgeschwindigkeit von tertiären Alkoholen ist in der Regel geringer als die von primären oder sekundären Alkoholen. Die Molmasse der Alkohole beträgt beispielsweise bis zu $2,5 \cdot 10^3$ g/Mol.

20

Beispiele für Alkohole der Formel IV sind:

- Monooole, z. B. aliphatische Alkanole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, 2-Methyl-2-butanol, n-Hexanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol, 3,4-Dimethyl-cyclohexanol, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, Dodekanol, Tridekanol, Octadekanol, Menthol, Geraniol, Linalool, Citronellol, Stearylalkohol, Palmitylalkohol, Kokosalkohol, Oleylalkohol, Fettalkohole, Allylalkohol, Methallylalkohol,
- 10 4-Vinyloxy-1-butanol, Propargylalkohol, n-Amylalkohol, 1-Buten-3-ol, 1-Butin-3-ol, 1-Butin-3-methyl-3-ol, 1-Pentin-3-methyl-3-ol, 1-Octin-4-ethyl-3-ol, Polyisobutylalkohole, Polypropylalkohole, aromatische Alkohole, wie Phenol, Kresole, α - oder β -Naphthol, Benzylalkohol, Zimtalkohol, 4-tert.-
- 15 Butyl-benzylalkohol, Furfurylalkohol, Alkoxy- oder Aryloxyalkohole, wie 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 2-Propoxyethanol, 2-Butoxyethanol, 2-Phenoxyethanol, Cyanoalkohole, wie Formaldehydcyanhydrin, β -Cyanoethanol, Aminoalkohole, wie Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, 1-Dimethylamino-4-pentanol,
- 20 1-Diethylamino-4-pentanol, β -Morpholinoethanol, Triethanolamin, oder die durch Anlagerung von Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid oder Isobutylenoxid an Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, 1-Butanol, entstehenden Polyetheralkohole, wie Methylhexaglykol oder Butyltriglykol.

- 25 Bevorzugt sind Alkan-monooole und Alkoxyalkan-monooole mit 1 bis 12 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, 2-Ethylhexanol, 2-Methoxyethanol und Benzylalkohol.

- 30 Diole, z. B. Alkandiole, wie Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (Neopentylglykol), 1,4-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-pentan-1,3-diol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2-Bis[4-hydroxycyclohexyl]propan, Di- β -hydroxyethylether, 2-Butin-1,4-diol, 2-Buten-1,4-diol, 3-Hexin-1,6-diol, 3-Hexin-2,5-diol, 2,5-Dimethyl-3-hexin-2,5-diol, Oligo- oder Polyalkylenglykole, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetrahydrofuran, aromatische Alkohole, wie Hydrochinon, oder andere
- 40 Diole, wie z. B. Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester.

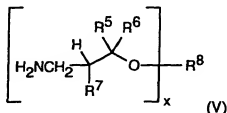
Bevorzugt sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, 1,4-Butandiol und Polytetrahydrofuran.

21

Triole, z. B. Alkantrirole, wie Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, oder die durch Anlagerung von Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid an Triole entstehenden Produkte.

- 5 Die 1,4-Additionsprodukte der Formel II können aus den durch die erfindungsgemäße Umsetzung von α, β -ungesättigten Nitrilen der Formel III mit Alkoholen der Formel IV erhaltenen Reaktionsaussträgen in üblicher Weise, beispielsweise durch fraktionierende Rektifikation oder Kristallisation, erhalten werden. Dabei ist in
- 10 der Regel eine zuvor erfolgende Abtrennung oder Neutralisation des Katalysators der Formel I, die zum Beispiel mit Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, 2-Ethylhexansäure, Salzsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Phosphorsäure erfolgen könnte, nicht notwendig.
- 15 Es wurde weiterhin gefunden, daß die durch die erfindungsgemäße Umsetzung von α, β -ungesättigten Nitrilen der Formel III mit Alkoholen der Formel IV erhaltenen Reaktionsaussträge, die die 1,4-Additionsprodukte der Formel II enthalten, direkt in einem zweiten Verfahrensschritt einer Hydrierung in Gegenwart eines
- 20 Hydrierkatalysators unterworfen werden können, wobei γ -Alkoxyamine der Formel V

25



- 30 erhalten werden, ohne daß eine vorherige aufwendige Abtrennung oder Neutralisation des 1,4-Additions-Katalysators der Formel I notwendig ist. Die Hydrierung der β -Alkoxy-nitrile II in Gegenwart eines Hydrierkatalysators kann also in Gegenwart der Diazabicycloalkene I durchgeführt werden, ohne daß damit ein Nachteil
- 35 verbunden ist.

Unter den für die β -Alkoxy-nitrile II üblichen Hydrierbedingungen werden die Diazabicycloalkene I nicht hydriert, sie finden sich beispielsweise für den Fall, daß sie schwerflüchtiger als das

- 40 Amin V sind, nach einer Rektifikation des Amins V im Sumpf komplett wieder, von wo aus sie sogar wiedergewonnen werden können, um ein Recycling des Katalysators zu ermöglichen.

- Für die Hydrierung der β -Alkoxy-nitrile II können alle für diese
- 45 Reaktion gängigen Hydrierkatalysatoren verwendet werden, wie beispielsweise Raney-Nickel oder Raney-Cobalt, Nickel- oder Cobalt-Festbettkatalysatoren, Nickel oder Cobalt auf Trägern und

22

edelmetallhaltige Trägerkatalysatoren. Der Hydrierkatalysator kann pulverförmig, als Suspension oder als Formkörper, wie Stränge, Tabletten oder Kugeln, eingesetzt werden.

- 5 Die Reaktionsbedingungen richten sich u. a. nach dem verwendeten Hydrierkatalysator und dem eingesetzten β -Alkoxy-nitril II. In der Regel wird die Hydrierung der β -Alkoxy-nitrile II, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels, wie z. B. 1,4-Dioxan, NMP, Tetrahydrofuran, Benzol, Toluol, Xylol, Methanol, Ethanol oder Butanol, bei Temperaturen von 50 bis 250 °C, Drücken von 3 bis 35 MPa und Verweilzeiten von 20 Min. bis 100 h durchgeführt.

- Die Hydrierung kann sowohl diskontinuierlich, z. B. in Rühr-Autoklaven, als auch kontinuierlich, z. B. in Rohrreaktoren, durchgeführt werden.

- Geeignete Ausführungsbeispiele für die Hydrierung der β -Alkoxy-nitrile II finden sich z. B. in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 11/1, Seite 341 ff, 4. Auflage (1957), US 5,196,589 oder W. P. Utermohlen, J. Am. Chem. Soc. 67, 1505-6 (1945).

- Besonders bevorzugt wird die Hydrierung der β -Alkoxy-nitrile II, die die Diazabicycloalkene I enthalten, bei Temperaturen von 70 bis 200 °C, Drücken von 5 bis 25 MPa und Verweilzeiten von 30 Min. bis 10 h ohne Gegenwart eines Lösungsmittels kontinuierlich durchgeführt.

- 30 β -Alkoxy-nitrile sind wichtige Zwischenprodukte zur Synthese von Wirk- und Farbstoffen.

- γ -Alkoxy-amine sind als Vorprodukte für die Bildung von Kunststoffen, wie zum Beispiel Polyurethanen, Polyamiden und Epoxidharzen von erheblicher technischer Bedeutung.

Beispiele

- Die Messungen der APHA-Farbzahlen erfolgten nach DIN-ISO 6271.
- 40 Beispiel 1: Methanol

- 52,48 g Methanol (1,64 mol) und 0,52 g DBU wurden vorgelegt und bei 55 °C langsam (5 %/Min.) 80,56 g Acrylnitril (ACN) (1,52 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55 °C nachreagieren gelassen.

23

Die gaschromatographisch im Rohaustrag bestimmte Ausbeute an 3-Methoxypropionitril betrug 94 %, der Gehalt an freiem Acrylnitril nach Titration 0,7 % und die Farbzahl des Rohaustrags 3 APHA.

5

Vergleichsbeispiel 1: Methanol

Analog zu Beispiel 1 wurde die Reaktion mit 0,52 g einer 50 %igen wäßrigen Lösung von Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid durchgeführt.

10

Die gaschromatographisch im Rohaustrag bestimmte Ausbeute an 3-Methoxypropionitril betrug 94 %, der Gehalt an freiem Acrylnitril nach Titration 0,4 % und die Farbzahl des Rohaustrags 37

15 APHA.

Aus dem in Diagramm 1 dargestellten Temperaturverlauf wird ersichtlich, daß in Beispiel 1 mit DBU als Katalysator eine sehr gleichmäßige Temperaturentwicklung während der Zugabe ($\Delta T_{\max} = 15$ °C) vorlag, während der Vergleichsversuch 1 eine Temperaturspitze von 43 °C aufwies, die erst kurz vor Beendigung der ACN-Zugabe erreicht wurde. Die Reaktion sprang mit Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid als Katalysator erst sehr verspätet an, was ein großes Sicherheitsrisiko bei Umsetzungen im technischen Maßstab darstellt.

25

Beispiel 2: Diethylenglykol

89,88 g Diethylenglykol (0,85 mol) und 0,90 g DBU wurden vorgelegt und bei 55 °C langsam (5 %/Min.) 80,56 g Acrylnitril (1,52 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55 °C nachreagieren gelassen.

30

Die gaschromatographisch im Rohaustrag bestimmte Ausbeute an Bis-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 85,0 %, die an mono-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 13,3 %, der Gehalt an freiem Acrylnitril nach Titration 0,77 % und die Farbzahl des Rohaustrags < 10 APHA.

35

40 Vergleichsbeispiel 2: Diethylenglykol

Analog zu Beispiel 2 wurde die Reaktion mit 0,85 g einer 50 %igen wäßrigen Lösung von Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid durchgeführt.

45

24

Die gaschromatographisch im Rohaustrag bestimmte Ausbeute an Bis-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 82,5 %, die an mono-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 14,8 %, der Gehalt an freiem Acrylnitril nach Titration 1,35 % und die Farbzahl des Rohaus-

5 trags 187 APHA.

Aus dem in Diagramm 2 dargestellten Temperaturverlauf wird ersichtlich, daß in Beispiel 2 mit DBU eine sehr gleichmäßige Temperaturentwicklung während der Zugabe ($\Delta T_{\max} = 13^\circ\text{C}$) vorlag, während der Vergleichsversuch 2 eine Temperaturspitze von 27°C aufwies, die erst kurz vor Beendigung der ACN-Zugabe erreicht wurde. Die Reaktion sprang mit dem Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid erst sehr verspätet an, was ein großes Sicherheitsrisiko bei Umsetzungen im technischen Maßstab darstellt.

15

Beispiel 3: Diethylenglykol

85,24 g Diethylenglykol (0,80 mol) und 0,85 g DBU wurden vorgelegt und bei 55°C langsam (5 %/Min.) 80,56 g Acrylnitril (1,52

20 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55°C nachreagieren gelassen.

Die gaschromatographisch im Rohaustrag bestimmte Ausbeute an Bis-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 90,7 %, die an mono-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 7,8 %, der Gehalt an freiem

25 Acrylnitril nach Titration 0,33 %.

Vergleichsbeispiel 3: Diethylenglykol

30 Analog zu Beispiel 3 wurde die Reaktion mit 0,90 g einer 50 %igen wäßrigen Lösung Tetrakis-(2-Hydroxyethyl)-ammoniumhydroxid durchgeführt.

Die gaschromatographisch im Rohaustrag bestimmte Ausbeute an Bis-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 90,0 %, die an mono-cyanethyliertem Diethylenglykol betrug 8,9 %, der Gehalt an freiem

35 Acrylnitril nach Titration 0,80 %.

Beispiel 4: Benzylalkohol

40

88,67 g Benzylalkohol (0,82 mol) und 0,88 g DBU wurden vorgelegt und bei 55°C langsam (5 %/Min.) 40,30 g Acrylnitril (0,76 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55°C nach-

reagieren gelassen.

45

25

Die gaschromatographisch im Rohauszug bestimmte Ausbeute an 3-Benzoyloxypropionitril betrug 87,9 %, der Gehalt an freiem Acrylnitril nach Titration 2,24 % und die Farbzahl des Rohauszugs 3 APHA.

5

Vergleichsbeispiel 4: Benzylalkohol

152,2 g Benzylalkohol (1,41 mol) und 0,71 ml einer 40 %igen methanolischen Lösung von Triton B (Benzyltrimethyl-ammonium-
10 hydroxid) wurden vorgelegt und bei 45 °C langsam (5 %/Min.) 61,3 g Acrylnitril (1,16 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch drei Stunden bei 45 °C nachreagieren gelassen. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit 1,2 ml Eisessig auf pH 6,4 eingestellt.

15 Die gaschromatographisch im Rohauszug bestimmte Ausbeute an 3-Benzoyloxypropionitril betrug 83,1 %, der Gehalt an freiem Acrylnitril nach Titration 0,34 % und die Farbzahl des Rohauszugs 90 APHA.

20 Beispiel 5: Diethylen glykol

60,0 kg Diethylen glykol (566 mol) und 600 g DBU wurden vorgelegt und bei 55 °C langsam (5 %/Min.) 58,4 kg Acrylnitril (1102 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55 °C nach-
25 reagieren gelassen. Das cyanethylierte Diethylen glykol wurde dann bei 110 °C an einem Kobalt-Katalysator kontinuierlich hydriert, die Austräge destilliert und analysiert. Eingesetzt wurden 250 ml Katalysator, die bei 20 MPa Wasserstoffdruck mit 75 g h⁻¹ Bis-cyanoethyl-diethylen glykol und 330 g h⁻¹ NH₃ beaufschlagt wurden. Die
30 Katalysatorbelastung betrug 0,3 l_{reakt.kat.} h⁻¹.

Die Ausbeute an 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin (TTD) betrug über einen Zeitraum von 14 Tagen konstant 88 %, die an 1,4,7-Trioxa-undecan-11-amin betrug 8 %, sonstige Produkte und
35 Destillationsrückstand lagen bei 4 %.

Vergleichsbeispiel 5: Diethylen glykol

Analog zu Beispiel 5 wurde die Anlagerung mit 600 g einer 50
40 %igen wäßrigen Lösung von Tetrakis-(2-hydroxyethyl)-ammonium-hydroxid durchgeführt.

Die Ausbeute an 4,7,10-Trioxatridecan-1,13-diamin (TTD) betrug über einen Zeitraum von 21 Tagen konstant 75 %, die an
45 1,4,7-Trioxa-undecan-11-amin betrug 17 %, sonstige Produkte und Destillationsrückstand lagen bei 8 %.

26

Beispiel 6: Diethylenglykol

Jeweils 100,00 g Diethylenglykol (0,94 mol) wurden mit 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 und 1,0 % DBN vorgelegt und bei 55 °C langsam (5 %/Min.) 5 80,56 g Acrylnitril (1,52 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55 °C nachreagieren gelassen.

Die gaschromatographisch im Rohausstrag bestimmten Ausbeuten an Bis-cyanethyliertem Diethylenglykol (BCE-DG), an mono-cyanethyliertem Diethylenglykol (MCE-DG) und an freiem Acrylnitril (ACN) 10 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

15	Gew.-% DBN	Ausbeute BCE-DG [%]	Ausbeute MCE-DG [%]	% ACN
	0,2	73,4	21,8	4,0
	0,4	75,6	19,9	4,0
	0,6	77,0	18,2	3,4
	0,8	78,7	17,1	2,9
20	1,0	79,8	16,5	2,7

Diagramm 3 zeigt exemplarisch den Temperaturverlauf bei der Anla-
gerung mit 1 % und 0,2 % DBN, vergleichbare Kurven wurden auch
25 mit den anderen Mengen erhalten.

Beispiel 7: Methanol

48,5 kg Methanol (1515 mol) und 0,48 Gew.-% DBU wurden vorgelegt
30 und bei 55 °C langsam (5 %/Min.) 74,3 kg Acrylnitril (1401 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55 °C nachreagieren gelassen. Das 3-Methoxypropionitril wurde dann an einem Kobalt-Katalysator bei 110 °C kontinuierlich hydriert, die Aus-
träge destilliert und analysiert. Eingesetzt wurden 250 ml Katalysator, die bei 20 MPa Wasserstoffdruck mit 75 ml • h⁻¹ Methoxy-
35 propionitril und 500 ml • h⁻¹ NH₃ beaufschlagt wurden. Die Belastung betrug 0,3 l_{reakt}l_{Kat}⁻¹h⁻¹.

Die nach destillativer Aufarbeitung bestimmte Ausbeute an 3-Methoxypropylamin betrug über einen Zeitraum von 14 Tagen konstant
40 95,9 %.

Beispiel 8: Methanol

45 48,5 kg Methanol (1515 mol) und 0,48 Gew.-% DBN wurden vorgelegt und bei 55 °C langsam (5 %/Min.) 74,3 kg Acrylnitril (1401 mol) hinzugefügt. Die Mischung wurde noch zwei Stunden bei 55 °C nach-

27

reagieren gelassen. Das 3-Methoxypropionitril wurde dann an einem Kobalt-Katalysator bei 110 °C kontinuierlich hydriert, die Austräge destilliert und analysiert. Eingesetzt wurden 250 ml Katalysator, die bei 20 MPa Wasserstoffdruck mit $75 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ Methoxypropionitril und $500 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1} \text{NH}_3$ beaufschlagt wurden. Die Belastung betrug $0,3 \text{ l}_{\text{Edukt}}/\text{l}_{\text{Kat}} \cdot \text{h}^{-1}$.

Die nach destillativer Aufarbeitung bestimmte Ausbeute an 3-Methoxypropylamin betrug über einen Zeitraum von 14 Tagen konstant 10 96,9 %.

15

20

25

30

35

40

45

1

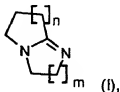
Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Herstellung von β -Alkoxy-nitrilen durch Umsetzung von α,β -ungesättigten Nitrilen mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen in Gegenwart basischer Katalysatoren bei Temperaturen von -20 bis +200 °C, indem man als Katalysator ein Diazabicycloal-

10 ken der Formel I



15

in der 1 bis 4 H-Atome unabhängig voneinander durch die Reste R^1 bis R^4 , wobei

20

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl oder C_{7-20} -Arylalkyl bedeuten,

substituiert sein können sowie n und m ganze Zahlen von 1 bis 6
25 bedeuten, verwendet.

30

35

40

45

FIG.1

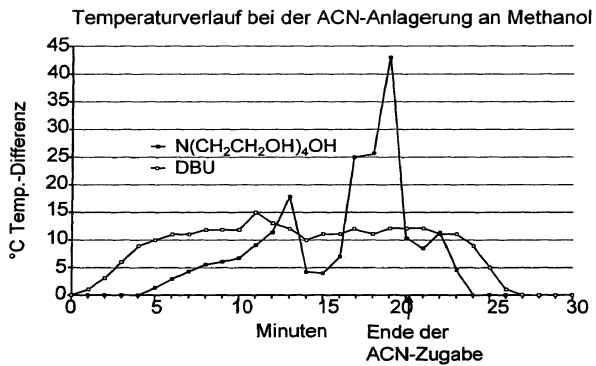


FIG.2

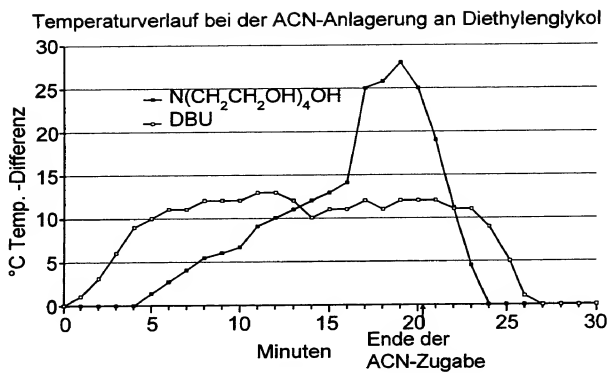


FIG. 3

